

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20620121151370

UDC_____

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

锂离子电池三元正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 的合成与改性研究

Synthesis and Modification of $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ Cathode
Material for Li-ion Batteries

蔡济钧

指导教师姓名: 赵金保 教授

企业导师姓名: 怀永建 博士

专 业 名 称: 化 学 工 程

论文提交日期: 2015 年 4 月

论文答辩日期: 2015 年 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2015 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 正极材料因兼具镍酸锂、钴酸锂和锰酸锂的优点，具有容量较高、热稳定好、价格较低和环境污染小等优点，被认为是最有可能取代钴酸锂的新型正极材料之一。如何让 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 正极材料在拥有更高能量密度的同时拥有更好的电化学性能和热稳定性是目前的研究热点之一。

本论文选取低 Co 含量的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 为主要研究对象。采用共沉淀结合高温烧结法，优化一系列实验条件合成类球形 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料；对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 进行 CoAl_2O_4 表面包覆改善其在高充电电压下的电化学性能和热稳定性；为提高 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的电化学性能及热稳定性能，对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 和 LiFePO_4 进行了一系列的球磨混合研究。

在第三章，通过氢氧化物共沉淀法合成类球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 前驱体，并对其合成工艺条件如络合剂（氨水）浓度、反应时间、进料速度和搅拌速度等进行探索讨论，得到最优化工艺条件：氨水浓度为 2.5 mol L^{-1} ，进料速度为 1 mL min^{-1} ，反应时间为 8.5 h，搅拌速度为 1000 r min^{-1} ，控制 pH 为 10.9，水浴温度 55°C ，金属盐及氢氧化钠溶液浓度分别为 2 和 4 mol L^{-1} 。得到的前驱体与 LiNO_3 按摩尔比 1:1.05 充分混合，然后在氧气气氛下，经 300°C 预烧 5 h，而后高温 850°C 煅烧 12 h 得类球形 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料。电化学性能测试结果显示，在充放电电压 3 ~ 4.3 V，电流密度 70 mA g^{-1} 条件下，首次放电容量为 145.8 mAh g^{-1} ，100 次循环之后容量保持率为 93.3%；而在 3~4.6 V 的高充电电压下，首次放电容量提高至 181.9 mAh g^{-1} ，但 100 次循环保持率仅为 86.4%。

在第四章，采用共沉淀法对上述类球形 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料表面进行 CoAl_2O_4 包覆改性研究。结果表明， CoAl_2O_4 包覆改善了 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 在高充电电压下的电化学性能和热稳定性。通过一系列包覆量的研究发现，当包覆量为 1 wt% 时性能最优，该材料在充放电电压区间为 3.0~4.6V，电流 150 mA g^{-1} 的条件下，首圈放电比容量为 174.7 mAh g^{-1} ，循环 100 次后容量保持率为 93.7%；而未包覆的材料 100 次循环保持率为 74.4%。高温下(55°C)百圈循环的容量保持

率也从 17.7% 提高到 77%。此外，倍率性能也得到提升，在 10 C 的倍率下，包覆前样品容量为 41 mAh g^{-1} ，包覆后样品为 127.2 mAh g^{-1} 。Mn 溶解量及循环后材料的 XRD 测试结果表明 CoAl_2O_4 表面包覆可以抑制 Mn 在电解液的溶解作用，使材料的结构更加稳定。

在第五章，采用机械球磨的方法制备了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{LiFePO}_4$ 混合材料，对球磨的工艺条件如分散剂、球磨转速及两种材料比例进行优化，最佳条件为：以乙醇为分散剂，球磨速度 200 r min^{-1} ， LiFePO_4 质量分数为 20%。对最佳条件下制得的材料进行电化学性能测试及热稳定性测试，结果表明， LiFePO_4 质量分数为 20% 的混合材料在充放电电压区间为 3~4.3 V，电流 80 mA g^{-1} 的条件下，首次放电容量 143.5 mAh g^{-1} ，50 次循环后的容量保持率为 96.8%，优于 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料的 90.8%；DSC 数据表明混合材料的放热量减少，热稳定性得到提高。

关键词：锂离子电池 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 合成 包覆 混合材料

Abstract

The $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ cathode material is considered to be one of the best choice to replace LiCoO_2 cathode materials due to its high voltage, high energy density and lower cost at present. How to make The $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ cathode material not only has higher specific capacity, but also has a better electrochemical performance and thermal stability become a research hotspot around the world.

This dissertation is concentrated on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ samples with low Co content. Firstly, the co-precipitation with high temperature sintering process method has been applied to obtain the spherical-like cathode material through a series of optimized conditions. Secondly, the CoAl_2O_4 -coated modification of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ has been synthesized via a co-precipitation method. The electrochemical property and thermostability of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ at high charged potential is improved after coating with CoAl_2O_4 . Thirdly, in order to improve the electrochemical property and thermal stability of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, the blending composite of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ and LiFePO_4 was investigated.

In chapter 3, the precursor $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ is prepared by hydroxide co-precipitation method, the synthesis conditions such as complexing agent (ammonia concentration), reaction time, stirring rate and feed rate have been investigated, the optimized pH of the aqueous solution is 10.9, concentration of $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is 2.5 mol L^{-1} , reaction time is 8.5 h, feed rate is 1 mL min^{-1} , stirring rate is 1000 r min^{-1} , bath temperature is 55°C , and the concentration of metal ions and sodium hydroxide are 2 and 4 mol L^{-1} .

The $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material was obtained as follows: precursor and LiNO_3 were mixed with the mole ratio of $\text{Li}/\text{M}(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ 1.05/1. The mixture was calcined at 300°C for 6 h and 850°C for 12 h. It showed that the initial discharge capacity was 145.8 mAh g^{-1} in a range of 3~4.3V at 70 mA g^{-1} current density and with a capacity retention of 93.3% after 100 cycles. While in a range of 3~4.6V at 70

mA g⁻¹ current density the initial discharge capacity was raised to 181.9 mAh g⁻¹ with a declining capacity retention of 86.4% after 100 cycles.

In chapter 4, the CoAl₂O₄-coated LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ samples was prepared by a co-precipitation method, the results show that coated LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ exhibited better electrochemical performance and thermal stability under a high cut-off voltage. In the voltage range of 3~4.6V, 1 wt% CoAl₂O₄-coated LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ shows an excellent cycling performance. The capacity retention after 100 cycles is increased from 74.4% to 93.7% at room temperature after coating modification, while at 55°C that is increased from 17.7% to 93.7%. The discharge capacity of coated sample after 100 cycles was 127 mAh g⁻¹, while the uncoated sample was only 41 mAh g⁻¹. The concentration of Mn ion in the electrolyte and XRD of samples after 100 cycles show that coating modification could depress Mn ions dissolution in electrolyte and enhance the structural stability.

In chapter 5, the LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂/LiFePO₄ blend material was prepared by mechanical ball milling. The optimized condition are that using ethanol as dispersant, ball milling speed is 200 r min⁻¹, the mass ratio of LiFePO₄ is 20%. The electrochemical performance and thermal stability test showed that the initial discharge capacity of the sample which blended with 20wt% LiFePO₄ was 143.5 mAh g⁻¹ in a range of 3~4.3V at 80 mA g⁻¹ current density and after 100 cycles the capacity retention rate was 96.8%, better than the LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ material (90.8%); The DSC result showed that the heat flow at high temperature of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ decrease after blended with LiFePO₄, so the thermal stability of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ is enhanced.

Keywords : lithium-ion battery; LiNi_xCo_yMn_zO₂; synthesis; coated; composite material

目 录

摘 要	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 锂离子电池的发展概况和应用前景	2
1.3 锂离子电池的简介	3
1.3.1 锂离子电池的优缺点	3
1.3.2 锂离子电池的主要结构组成	4
1.3.3 锂离子电池的工作原理	4
1.4 常见的锂离子电池正极材料简介	5
1.4.1 锂离子电池正极材料性能要求	6
1.4.2 钴酸锂 (LiCoO_2) 正极材料	7
1.4.3 镍酸锂 (LiNiO_2) 正极材料	8
1.4.4 层状锰酸锂 (LiMnO_2) 与尖晶石锰酸锂 (LiMn_2O_4) 正极材料	9
1.4.5 磷酸铁锂 (LiFePO_4) 正极材料	10
1.5 层状 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 的研究现状	11
1.5.1 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 的结构和性能	12
1.5.2 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 的合成方法	14
1.5.3 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 的改性研究	16
1.6 本课题研究背景和研究内容	18
第二章 实验部分	20
2.1 实验试剂与仪器	20
2.1.1 主要实验试剂和材料	20
2.1.2 实验所用仪器	21
2.2 材料表征	22
2.2.1 X-射线衍射 (XRD) 分析	22

2.2.2 扫描电子显微镜 (SEM) 及能谱 (EDS)	22
2.2.3 透射电子显微镜 (TEM)	23
2.2.4 电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES)	23
2.2.5 热稳定性测试	23
2.2.6 振实密度测试	24
2.3 电池组装及电化学性能测试	24
2.3.1 电极制备	24
2.3.2 电池组装	24
2.3.3 循环伏安测试 (CV)	25
2.3.4 电化学交流阻抗谱技术 (EIS)	25
2.3.5 充放电测试	25
第三章 氢氧化物共沉淀法合成类球形 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料	27
3.1 前言	27
3.2 前驱体球形化工艺条件探索	27
3.2.1 材料制备	29
3.2.2 氨水浓度对前驱体性能的影响	30
3.2.3 进料速度对前驱体形貌的影响	33
3.2.4 反应时间对前驱体形貌的影响	34
3.2.5 搅拌速度对前驱体形貌的影响	35
3.2.6 其他条件对前驱体的影响	35
3.3 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的合成与表征	37
3.3.1 材料煅烧条件的确定	37
3.3.2 电化学性能表征	42
3.4 本章小结	43
第四章 CoAl_2O_4 包覆改善 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 在高充电电压下的电	45
化学性能	45
4.1 前言	45
4.2 材料制备	45
4.2.1 类球形 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的制备	46

4.2.2 CoAl ₂ O ₄ 包覆的 LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ 正极材料制备	46
4.3 材料的理化性能表征	46
4.4 材料的电化学性能表征	49
4.5 循环后材料的结构和金属溶解量测试	55
4.6 热稳定性能表征	56
4.7 本章小结	57
第五章 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂/LiFePO₄ 混合材料的制备及性能研究	59
5.1 前言	59
5.2 LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂ /LiFePO ₄ 混合材料的制备	60
5.3 原材料的表征	60
5.4 分散剂对混合材料性能的影响	60
5.4.1 混合材料的物性表征	61
5.4.2 混合材料的电化学性能表征	61
5.5 球磨转速对混合材料性能的影响	63
5.5.1 混合材料的物性表征	63
5.5.2 混合材料的电化学性能表征	64
5.6 混合比例对混合材料性能的影响	65
5.6.1 混合材料的物性表征	65
5.6.2 混合材料的电化学性能表征	66
5.6.3 混合材料的热稳定性表征(DSC)	69
5.7 本章小结	72
第六章 结论与展望	74
参 考 文 献	76
致 谢	92
攻读硕士期间的研究成果	93

Table of contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction part	1
1.2 Development situation and application prospect of lithium ion batteries ...	2
1.3 Introduction of li-ion batteries	3
1.3.1 Advantages and disadvantages of li-ion batteries	3
1.3.2 Constituent parts of li-ion batteries	4
1.3.3 Working principle of li-ion batteries	4
1.4 Introduction of main cathode materials for li-ion batteries	5
1.4.1 Requirements of cathode materials	6
1.4.2 LiCoO ₂ cathode materials	7
1.4.3 LiNiO ₂ cathode materials	8
1.4.4 LiMnO ₂ and LiMn ₂ O ₄ cathode materials	9
1.4.5 LiFePO ₄ cathode materials	10
1.5 Overview of layered LiNi_xCo_yMn_zO₂	11
1.5.1 Structure and performance of LiNi _x Co _y Mn _z O ₂	12
1.5.2 Synthesis methodes of LiNi _x Co _y Mn _z O ₂	14
1.5.3 Modification methodes of LiNi _x Co _y Mn _z O ₂	16
1.6 Research background and contents of this subject	18
Chapter 2 Experiment	20
2.1 Reagent and instrument	20
2.1.1 Main chemical reagents and materials	20
2.1.2 Instruments of preparation	21
2.2 Characterization of materials	22
2.2.1 X-Ray diffraction	22
2.2.2 Scanning electron microscope and Energy dispersive X-ray spectrum	22

2.2.3 Transmission Electron Microscope	23
2.2.4 Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry	23
2.2.5 Thermal stability test	23
2.2.6 Tap-density test	24
2.3 Assembling of batteries and electrochemical test	24
2.3.1 Preparation of electrode	24
2.3.2 Assembling of batteries	24
2.3.3 Cyclic voltammetry	25
2.3.4 Electrochemical impedance spectroscopy	25
2.3.5 Charge-discharge test	25
Chapter 3 Synthesis of spherical-like $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material by hydroxide co-precipitation method	27
3.1 preface	27
3.2 Process research of synthesis of spherical-like precursor	27
3.2.1 preparation of materials	29
3.2.2 The effect of ammonia concentration	30
3.2.3 The effect of feed rate	33
3.2.4 The effect of reaction time	34
3.2.5 The effect of stirring rate	35
3.2.6 The effect of other conditions	35
3.3 Synthesis and characterization of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material	37
3.3.1 calcination process	37
3.3.2 electrochemical performance test	42
3.4 Summary	43
Chapter 4 Electrochemical performance of CoAl_2O_4-coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ under a high cut-off voltage	45
4.1 Preface	45
4.2 Preparation of materials	45
4.2.1 Preparation of spherical-like $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	46
4.2.2 Preparation of CoAl_2O_4 -coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	46

4.3 Characterization of the physical and chemical properties	46
4.4 Electrochemical performance test	49
4.5 Structure and Mn-ion dissolution test after cycled	55
4.6 Thermal stability test	56
4.7 Summary	57
Chapter 5 Preparation and characterization of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{LiFePO}_4$ blending material	59
5.1 preface	59
5.2 Preparation of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{LiFePO}_4$ blending material	60
5.3 Characterization of raw material	60
5.4 The effect of dispersant for blending material	60
5.4.1 Characterization of the physical and chemical properties	61
5.4.2 Electrochemical performance test	61
5.5 The effect of ball-milling rate for blending material	63
5.5.1 Characterization of the physical and chemical properties	63
5.5.2 Electrochemical performance test	64
5.6 The effect of blending ratio for blending material	65
5.6.1 Characterization of the physical and chemical properties	65
5.6.2 Electrochemical performance test	66
5.6.3 Thermal stability test	69
5.7 Summary	72
Chapter 6 Conclusion and prospect	74
References	76
Acknowledgements	92
Papers published in the period of master education	93

第一章 绪论

1.1 引言

人类社会的发展至今，不断消耗的化石能源和不断恶化的生存环境已经成为人们不得不面对的两个重要问题，新能源的开发和应用刻不容缓^[1]。目前人们将目光投向了可再生的清洁能源，主要包括太阳能，水能，风能，地热能，潮汐能，生物质能等。相比化石能源，新能源一般少污染、大储量且均匀分布，因此开发新能源有助于缓解当今世界严重的环境污染和化石能源枯竭问题，同时有助于解决由能源引发的战争。

新能源受到太阳与地球活动的直接影响，因此其特点如下：1.资源丰富，一般具有可再生的能力；2.能量密度低，因此开发利用所需空间较大；3.碳排放量很低甚至为零，有助于保护环境；4.分布广泛，有利于分散利用；5. 供应为间断式且波动性大，不利于持续供能；6.开发利用成本较高。第5点是目前新能源发展的最大阻碍，而解决的最好途径就是使用配套的储能系统。化学电源作为一种能够实现化学能和电能相互转化的装置，有着诸多优点，无疑成为了首选储能产品。其主要包括铅酸蓄电池，锌-二氧化锰电池，镍氢、镍镉等碱性二次电池以及锂离子电池等。相对于其他电池，锂离子电池具有高能量密度、高输出电压、无记忆效应、循环性能好和环境友好等诸多优点^[2-5]，如图 1.1 为常见电池的能量密度对比图。

1990 年，索尼公司首先推出了商用锂离子电池，开启了一个时代。随着电池设计技术的提高和电池材料的不断升级，锂离子电池的应用领域逐渐扩宽，小到心脏起搏器、便携式移动电子设备，大到航空航天、通讯基站等。

近年来，新能源电动汽车的飞速发展为锂离子电池提供了更为广阔的发展空间。世界各地研究人员都投入大量精力到动力电池的研究当中，多国政府也都推出了新能源汽车扶持政策，各大传统车企如宝马、奔驰、大众均加入到新能源车的浪潮中，同时诞生了如特斯拉这样的新能源车新兴企业。这预示着未来锂离子电池将会有更大的需求和更高的要求，因此加大对锂离子电池的研发力度，具有重要的意义。

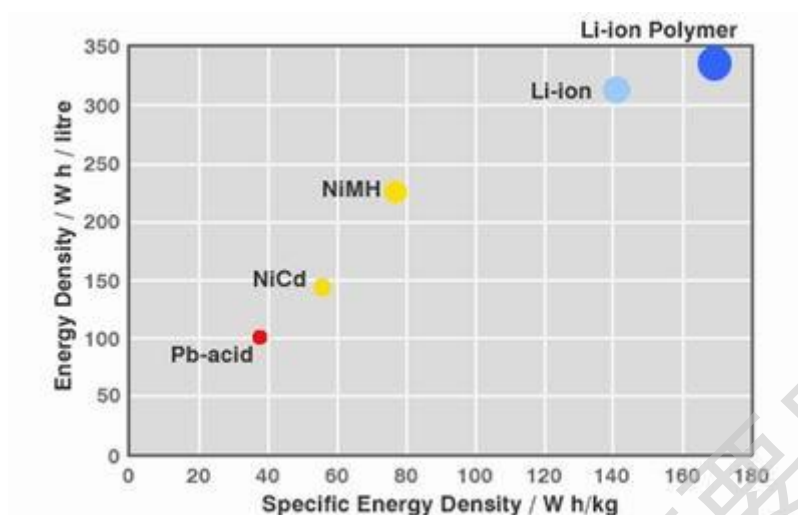


图 1.1 常见电池能量密度对比图

Figure 1.1 Comparison of different battery technologies in terms of volumetric and gravimetric energy density

1.2 锂离子电池的发展概况和应用前景

金属中，锂具有最小原子量 (6.94 g mol^{-1})、最小比重 (0.53 g cm^{-3})、最小电化当量 (0.26 g Ah^{-1}) 和最负电极电位 (-3.045 V)。因此，以锂为负极制成的电池将具有高放电电压，高比能量等优点。所以，从 20 世纪 60 年代初开始世界各国即已对锂电池进行研究，不过发展缓慢^[6]。这主要是因为当以金属锂或锂合金为负极时，在电池的循环过程中，锂金属会在负极上发生不均匀沉积，从而出现锂枝晶^[7]，而锂枝晶可能穿透隔膜，造成内部短路，从而引发着火甚至爆炸。此外，从热力学角度来说，循环过程中沉积的锂为高纯锂，高度活泼，会与电解质（或杂质）发生反应，从而降低电池的充放电效率，影响锂电池的循环性能。对于这两个问题，主要有两种解决方案：一是利用高聚物固体电解质取代液体电解质，但是这种方案并未完全解决锂枝晶的产生；二是 1980 年由 Armand 等提出的利用嵌锂化合物替代锂金属和“摇椅电池”的概念。之后，各国学者历经曲折地展开对锂离子电池的研究，直到 1990 年，才由索尼公司开发出以石油焦为负极，以钴酸锂为正极的锂离子电池^[8]，其在充放电过程中，不会产生金属锂，只以锂离子形式存在，成功解决锂电池循环性能、安全性能差的缺点，同时很好地保持了其放电电压高、比能量高等优点，被称为“最有前途的化学电源”^[9]。

通过科研工作者的不断努力,目前锂离子电池发展迅速,除了 LiCoO_2 和石墨之外出现了多种新的电池材料,如 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等正极材料,硅基、锡基、钛基及新型合金等负极材料。锂离子电池的应用范围也在不断扩大,已被广泛地用在电子设备、交通工具、军事设备、医疗等领域,正逐步替代传统电池^[10, 11]。随着电动汽车的兴起,锂离子电池必将拥有更广阔的前景。

1.3 锂离子电池的简介

1.3.1 锂离子电池的优缺点

锂离子电池相比传统的二次电池如铅酸电池、镍镉和镍氢电池具有诸多显著优势(几种电池的主要性能对比如表 1.1 所示),主要有以下几点:(1)能量密度高^[12],主要原因是金属锂的质量轻;(2)平均输出电压高,达 3.6 V,相比之下 Ni-Cd、Ni-MH 电池的电压仅为 1.2 V;(3)循环寿命长^[13],在 80%的放电深度下充放电可达 1000 次以上,而以 LiFePO_4 为正极的电池甚至可达 3000 次以上;(4)自放电小,每月低于 10%,而镍氢、镍镉电池在 20%以上;(5)输出功率大,能够适应大功率电流快速充放电;(6)无记忆效应,可随时充放电,便于使用;(7)工作温度范围宽,能适应各种环境;(8)环境污染小,被称为绿色电池^[14, 15]。

表 1.1 不同电池的主要性能

Table 1.1 Main performance of different batteries

电池	工作电压(V)	比能量 (Wh/kg)	循环寿命(次)	月自放电(%)
铅酸电池	2.0	30	200~500	5
Ni-Cd 电池	1.2	60	500	20
Ni-MH	1.2	70	500	30
锂离子电池	3.6	100~150	1000	10

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.